

7/4/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

AA- 1999-385367/199932|  
XR- <XRAM> C99-113346|  
TI- Flame-retardant polycarbonate resin composition for electric and electronic uses.|  
PA- SUMITOMO DOW LTD (DOWC ); NEC CORP (NIDE )|  
AU- <INVENTORS> IJI M; SATO I; SERIZAWA S; SHINOMIYA T|  
NC- 024|  
NP- 010|  
PN- WO 9928387 A1 19990610 WO 98JP5324 A 19981126 199932 B|  
PN- JP 11217494 A 19990810 JP 98306366 A 19981012 199942  
PN- EP 1035169 A1 20000913 EP 98955940 A 19981126 200046  
<AN> WO 98JP5324 A 19981126  
PN- CN 1280597 A 20010117 CN 98811568 A 19981126 200128  
PN- KR 2001032367 A 20010416 KR 2000705603 A 20000523 200163  
PN- US 6433050 B1 20020813 WO 98JP5324 A 19981126 200255  
<AN> US 2000555285 A 20000724  
PN- MX 2000005250 A1 20011001 MX 20005250 A 20000526 200274  
PN- EP 1035169 B1 20030618 EP 98955940 A 19981126 200341  
<AN> WO 98JP5324 A 19981126  
PN- DE 69815708 E 20030724 DE 615708 A 19981126 200356  
<AN> EP 98955940 A 19981126  
<AN> WO 98JP5324 A 19981126  
PN- TW 544462 A 20030801 TW 98119157 A 19981119 200411|  
AN- <LOCAL> WO 98JP5324 A 19981126; JP 98306366 A 19981012; EP 98955940 A 19981126; WO 98JP5324 A 19981126; CN 98811568 A 19981126; KR 2000705603 A 20000523; WO 98JP5324 A 19981126; US 2000555285 A 20000724; MX 20005250 A 20000526; EP 98955940 A 19981126; WO 98JP5324 A 19981126; DE 615708 A 19981126; EP 98955940 A 19981126; WO 98JP5324 A 19981126; TW 98119157 A 19981119|  
AN- <PR> JP 97343699 A 19971128|  
FD- WO 9928387 A1 C08L-069/00  
<DS> (National): CN KR MX US  
<DS> (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
FD- EP 1035169 A1 C08L-069/00 Based on patent WO 9928387  
<DS> (Regional): DE FR GB NL SE  
FD- US 6433050 B1 C08J-005/10 Based on patent WO 9928387  
FD- EP 1035169 B1 C08L-069/00 Based on patent WO 9928387  
<DS> (Regional): DE FR GB NL SE  
FD- DE 69815708 E C08L-069/00 Based on patent EP 1035169  
Based on patent WO 9928387|  
LA- WO 9928387(J<PG> 35); JP 11217494(20); EP 1035169(E); EP 1035169(E)|  
DS- <NATIONAL> CN KR MX US|  
DS- <REGIONAL> AT; BE; CH; CY; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LU; MC; NL; PT; SE|  
AB- <PN> WO 9928387 A1|  
AB- <NV> NOVELTY - A flame retardant polycarbonate resin composition comprises (pts. wt.):  
(A) a polycarbonate resin (100),  
(B) a silicone compound ( 0.01 to 8), and either  
(C) a metal salt of an aromatic sulfur compound or  
(D) a metal salt of a perfluoroalkanesulfonic acid ( 0.03 to 5 ).|  
AB- <BASIC> DETAILED DESCRIPTION - (B) has a main chain having a branched structure and organic substituents bearing aromatic groups.  
USE - The polycarbonate resin composition is used for electric, electronic uses.  
ADVANTAGE - The composition has an improved flame-retadancy and contains no chlorine or bromine compound, and therefore contributes to

environmental protection.

pp; 35 DwgNo 0/01

AB- <TF> TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - The resin composition, if necessary, contains (E) a fiber-forming fluoropolymer (0.05 to 5 ). The silicone compound contains 20 mol% or more of RSiO<sub>1.5</sub> (T unit) and / or SiO<sub>2.0</sub> (Q unit) per the total siloxane unit (R3approximately0 SiO<sub>2</sub>approximately0.5)

R=organic substituent group

The organic substituents amounting to 20 mol% aromatic group in which the aromatic component is a phenyl group and other component than phenyl is CH<sub>3</sub> are terminal group of the silicone compound is at least one group selected from CH<sub>3</sub>, phenyl, OH and alkoxy. The metal salt of the aromatic sulfur compound is a metal salt of an aromatic sulfone amide or an aromatic sulfonic acid, and the carbon number of the perfluoroalkanesulfonic acid is 1 to 8. The metal salt of the aromatic sulfur compound is at least one salt selected from saccharine, N-(p-trylsulfonyl)-p-toluenesulfoimide, N-(N'-benzylaminocaarbonyl)sulfanylimide, n-(phenylcarboxyl)-sufanylimide, diphenylsulfone-3- sulfonic acid, diphenylsulfone-3,3'-disulfonic acid and diphenylsulfon-3,4'-disulfonic acid.

Preferred Composition: The composition contains 0.1 to 5 pts. wt. of the silicone compound and 0.02 to 2 pts. wt. of the metal salt of the aromatic sulfur compound acid, and, if necessary, 0.05 to 1 pts. wt. of the fiber-forming fluoropolymer. Another composition contains 0.1 to 5 pts. wt. of the silicone compound and 0.02 to 2 pts. wt. of the metal salt of the perfluoroalkanesulfonic acid, and, if necessary, 0.05 to 1 pts. wt. of the fiber-forming fluoropolymer. The metal in the metal salts of the aromatic sulfur compound or the perfluoroalkanesulfonic acid is an alkali metal. The fiber-forming fluoropolymer is a polytetrafluoroethylene. |

DE- <TITLE TERMS> FLAME; RETARD; POLYCARBONATE; RESIN; COMPOSITION; ELECTRIC; ELECTRONIC |

DC- A14; A23; A26; A28; A60; A85; E12; E13; E19; Q38 |

IC- <MAIN> C08J-005/10; C08K-005/36; C08L-069/00 |

IC- <ADDITIONAL> B66F-007/08; C08K-005/24; C08K-005/42; C08K-005/43; C08L-027/12; C08L-027-12; C08L-083/04; C08L-069/00; C08L-083-04 |

MC- <CPI> A05-E06B; A06-A00E2; A07-A03A; A08-F04C; A12-E01; E06-F01; E10-A08; E10-A09B |

FS- CPI; EngPI | |

? t s8/4/all

特開平11-217494

(43)公開日 平成11年(1999)8月10日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00
C 0 8 K 5/36		C 0 8 K 5/36
5/42		5/42
// (C 0 8 L 69/00		
83: 04)		

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-306366	(71)出願人	396001175 住友ダウ株式会社 東京都中央区日本橋二丁目15番3号
(22)出願日	平成10年(1998)10月12日	(71)出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(31)優先権主張番号	特願平9-343699	(72)発明者	四之宮 忠司 大阪府高槻市塚原二丁目10番1号 住友ダウ株式会社内
(32)優先日	平9(1997)11月28日	(72)発明者	佐藤 一郎 大阪府高槻市塚原二丁目10番1号 住友ダウ株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B)0.01重量部以上8重量部以下および芳香族硫黄化合物の金属塩(C)0.03重量部以上5重量部以下またはパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩(E)0.01重量部以上5重量部以下、またはこれらと繊維形成型の含フッ素ポリマー(D)0.05重量部以上5重量部以下を配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【効果】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、耐衝撃性や成形性を損なうことなく高度な難燃性を具備し、かつ塩素、臭素化合物等からなる難燃剤を含まないことから燃焼時に当該難燃剤に起因するハロゲンを含むガスの発生の懸念もなく、環境保護の面においても優れた性能も併せ持つ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネート樹脂(A) 100重量部に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B) 0.01重量部以上8重量部以下、および芳香族硫黄化合物の金属塩(C) 0.03重量部以上5重量部以下を配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 ポリカーボネート樹脂(A) 100重量部に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B) 0.01重量部以上8重量部以下、芳香族硫黄化合物の金属塩(C) 0.03重量部以上5重量部以下、および繊維形成型の含フッ素ポリマー(D) 0.05重量部以上5重量部以下を配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 ポリカーボネート樹脂(A) 100重量部に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B) 0.01重量部以上8重量部以下、およびパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩(E) 0.01重量部以上5重量部以下を配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 ポリカーボネート樹脂(A) 100重量部に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B) 0.01重量部以上8重量部以下、パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩(E) 0.01重量部以上5重量部以下、および繊維形成型の含フッ素ポリマー(D) 0.05重量部以上5重量部以下を配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B)の配合量が0.1重量部以上5重量部以下および芳香族硫黄化合物の金属塩(C)の配合量が0.05重量部以上2重量部以下である請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B)の配合量が0.1重量部以上5重量部以下、芳香族硫黄化合物の金属塩(C)の配合量が0.05重量部以上2重量部以下および繊維形成型の含フッ素ポリマー(D)の配合量が0.05重量部以上1重量部以下である請求項2に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項7】 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B)の配合量が0.1重量部以上5重量部以下およびパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩(E)の配合量が0.02重量部以上2重量部以下である請求項3に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項8】 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能

基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B)の配合量が0.1重量部以上5重量部以下、パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩(E)の配合量が0.02重量部以上2重量部以下および繊維形成型の含フッ素ポリマー(D)の配合量が0.05重量部以上1重量部以下である請求項4に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項9】 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B)が、式 $RSiO_{1.5}$ の単位(T単位)および/または式 $SiO_{2.0}$ の単位(Q単位)を全体のシロキサン単位( $R_3 \sim OSiO_2 \sim 0.5$ )に対して20mol%以上含有することを特徴とする請求項1～8に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。(Rは有機官能基を表わす。)

【請求項10】 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B)が、含有される有機官能基のうち芳香族基が20mol%以上であることを特徴とする請求項1～9に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項11】 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物(B)が、含有される有機官能基のうち芳香族基がフェニル基であり、残りがメチル基であり、また末端基がメチル基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基の内から、選ばれた1種、またはこれらの2種から4種までの混合物であることを特徴とする請求項1～10に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項12】 芳香族硫黄化合物の金属塩(C)が、芳香族スルホンアミドの金属塩または芳香族スルホン酸の金属塩であることを特徴とする請求項1、請求項2、請求項5または請求項6に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項13】 芳香族硫黄化合物の金属塩(C)が、サッカリン、N-(p-トリルスルホニル)-p-トルエンスルホイミド、N-(N'-ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミドおよびN-(フェニルカルボキシル)-スルファニルイミドから選択される1種もしくは2種以上の金属塩である請求項1、請求項2、請求項5、請求項6または請求項12に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項14】 芳香族硫黄化合物の金属塩(C)が、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸およびジフェニルスルホン-3, 4'-ジスルホン酸から選択される1種もしくは2種以上の金属塩である請求項1、請求項2、請求項5、請求項6、請求項12または請求項13に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項15】 芳香族硫黄化合物の金属塩(C)の金属が、アルカリ金属であることを特徴とする請求項1、請求項2、請求項5、請求項6、または請求項12～1

4に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項16】 繊維形成型フッ素ポリマー(D)が、ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項2、請求項4、請求項6または請求項8に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項17】 パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩(E)の炭素数が1～8であることを特徴とする請求項3、請求項4、請求項7または請求項8に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項18】 パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩(E)の金属が、アルカリ金属であることを特徴とする請求項3、請求項4、請求項7、請求項8または請求項17に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。更に、詳しくはポリカーボネート樹脂が本来有する優れた耐衝撃性等の機械的性質、流動性ならびに成型品の外観等の性能を損なうことなく難燃性を向上させ、かつ塩素、臭素化合物等のハロゲン系難燃剤ならびにりん系難燃剤を含有しない難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐衝撃性、耐熱性および電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックとして電気・電子・OA分野を始め、広範な分野にて使用されている。

【0003】これら電気・電子・OAの分野では、パーソナルコンピュータ外装部品のように高度な難燃性(UL94V)や耐衝撃性を要求される部品が少なくない。ポリカーボネート樹脂は、自己消火性を備えた難燃性の高いプラスチック材料ではあるが、電気・電子・OA分野では安全上の要求を満たすため、UL94V-0や94V-1相当の二層高い難燃性が求められている。

【0004】そこでポリカーボネート樹脂の難燃性を向

上するために、従来、臭素化ビスフェノールAのカーボネート誘導体のオリゴマーあるいはポリマーを多量に配合する方法が採用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、臭素化ビスフェノールAのカーボネート誘導体のオリゴマーあるいはポリマーを難燃剤として多量に配合した場合には、確かにポリカーボネート樹脂の難燃性は向上するが、耐衝撃性が低下することにより成形品に割れが発生しやすいという問題があった。

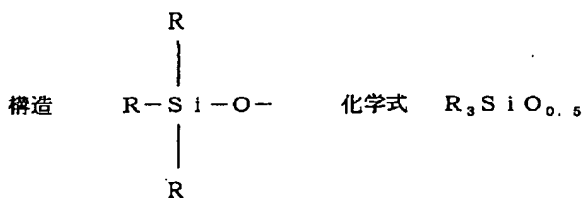
【0006】一方、臭素を含む多量のハロゲン系化合物を配合することから、燃焼時に当該ハロゲンを含むガスが発生する懸念もあり、環境面でも塩素、臭素等を含有しない難燃剤の使用が望まれている。

【0007】これに対して、シリコン化合物は耐熱性が高く、燃焼時に有害ガスを発生しにくく、それ自体の安全性も高いため、これを難燃剤として利用しようとする試みも数多くなされてきた。

【0008】難燃剤としてのシリコン化合物は、以下に示す4つのシロキサン単位(M単位、D単位、T単位、Q単位)の少なくともいずれかが重合してなるポリマーである。

【0009】① M単位

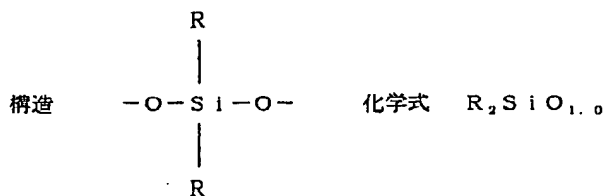
【化1】



ここで、Rは官能基を表わす。

【0010】② D単位

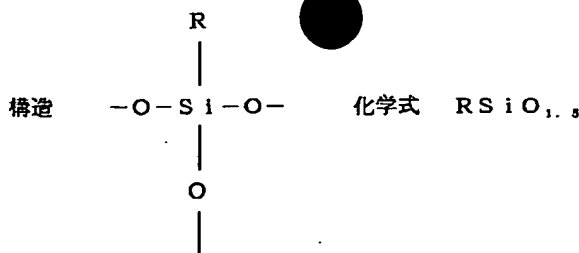
【化2】



ここで、Rは有機官能基を表わす。

【0011】③ T単位

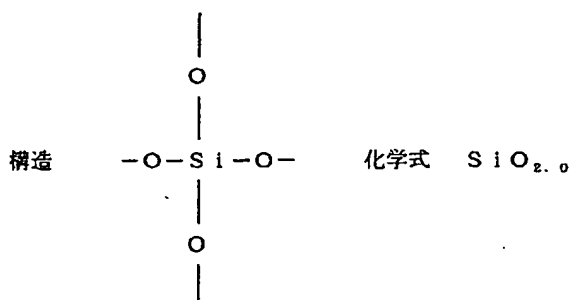
【化3】



ここで、Rは有機官能基を表わす。

【0012】④ Q単位

【化4】



【0013】この内、特にT単位および／またはQ単位を含有すると分岐状構造となる。

【0014】シリコン化合物を難燃剤として使用するため、従来より、特開平1-318069号公報、特公昭62-60421号公報等に記載される如き様々な有機官能基を持つシリコン化合物が試されてきた。

【0015】しかしながら、これらは単独の添加では大きな難燃効果を持つものは極めて少なく、比較的效果が認められたものでも電気電子機器関係の厳しい難燃基準を満たすには多量に添加する必要があり、その結果、プラスチックの成形性、混練性および他の必要特性に悪影響が生じ、またコスト的にも不利であるため、実用的ではなかった。

【0016】これに対して、シリコン化合物の難燃効果を向上させ、かつ添加量も削減する試みとして、シリコン化合物と金属塩を併用する方法も報告されている。これについては、ポリジメチルシリコンと金属水酸化物と亜鉛化合物（特開平2-150436号公報）、ポリジメチルシリコンと有機酸のIIa族金属塩（特開昭56-100853号公報）、シリコンレジジン特にM単位とQ単位で表されるものとシリコンオイルおよび有機酸のIIa族金属塩（特公平3-48947号公報）等の併用が挙げられるが、いずれも難燃性の面で効果に劣り、添加量の大幅な削減も困難であるという根本的な問題があった。

【0017】さらに、エポキシ基（γ-グリシドキシプロピル基）とフェニル基および／またはビニル基を持つオルガノポリシロキサンと有機スルホン酸のアルカリ金

属塩およびアルカリ金属塩等を併用させたもの（特開平8-17642号公報）も報告されているが、このシリコン化合物の場合、反応性の高いエポキシ基やビニル基があるため、プラスチック、特にポリカーボネート樹脂と混練中にシリコン化合物同士の反応が起こり高分子化（ゲル化）してしまうので、ポリカーボネート樹脂と均一な混練ができにくく、また全体的な粘度も上昇してしまい、その結果、ポリカーボネート樹脂の成形性、特に成形体表面の剥離やヒケ、ムラが生じてしまう課題がある。さらに、このゲル化のため、シリコン化合物のポリカーボネート樹脂中での分散性が不十分となって、その結果、顕著な難燃効果を発現するのが困難であり、また成形体の衝撃強度等の強度特性も低下してしまう問題も生じる。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の問題点を鑑み鋭意研究した結果、ポリカーボネート樹脂に配合する難燃剤として、特定のシリコン化合物と芳香族硫黄化合物の金属塩またはパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩を併用し、さらにこれらに加えて繊維形成型の含フッ素ポリマーを使用することにより、耐衝撃性や成形性を低下させることなく高度な難燃性を備えた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】また、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は臭素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤を含有しないことから、燃焼時に当該ハロゲン系難燃剤に起因するハロゲンを含むガスの発生の懸念もなく、環境保護の面においても優れた性能を有する。

【0020】すなわち、本発明は、ポリカーボネート樹脂（A）に対し、主鎖が分岐構造でかつ有機官能基として芳香族基を含有するシリコン化合物（B）および芳香族硫黄化合物の金属塩（C）またはパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（E）を配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物であり、さらに、この配合に繊維形成型の含フッ素ポリマー（D）を配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。以下に、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物につき、詳細に説明する。

【0021】本発明に使用されるポリカーボネート樹脂（A）とは、種々のジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体であり、代表的なものとしては、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）から製造されたポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0022】上記ジヒドロキシジアリール化合物として

は、ビスフェノールAの他にビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテルのようなジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのようなジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキンド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキンドのようなジヒドロキシジアリールスルホキンド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンのようなジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。

【0023】これらは、単独または2種類以上混合して

使用されるが、ハロゲンで置換されていない方が燃焼時に懸念される当該ハロゲンを含むガスへの排出防止の面から好ましい。これらの他に、ピペラジン、ジベリジルハイドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等を混合して使用してもよい。

【0024】さらに、上記のジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。

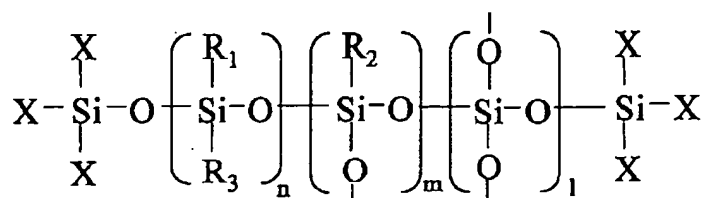
【0025】3価以上のフェノールとしてはフロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプテン、2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプタン、1, 3, 5-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ベンゾール、1, 1, 1-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -エタンおよび2, 2-ビス- [4, 4'- (4, 4'-ジヒドロキシジフェニル) -シクロヘキシル] -プロパンなどが挙げられる。

【0026】ポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量は通常10000以上100000以下、好ましくは15000以上35000以下である。かかるポリカーボネート樹脂を製造するに際し、分子量調節剤、触媒等を必要に応じて使用することができる。

【0027】本発明にて使用されるシリコン化合物(B)としては、下記一般式(1)に示されるような、主鎖が分岐構造でかつ有機官能基として芳香族基を含有するものである。

一般式(1)

【化5】



ここで、R1、R2およびR3は主鎖の有機官能基を、Xは末端の官能基を表わす。

【0028】すなわち、分岐単位としてT単位および/またはQ単位を持つことを特徴とする。これらは全体のシロキサン単位の20mol%以上含有することが好ましい。20mol%未満であると、シリコン化合物(B)の耐熱性が低下してその難燃性の効果が下がり、またシリコン化合物(B)自体の粘度が低すぎてポリカーボネート樹脂(A)との混練性や成形性に悪影響を及ぼす場合がある。さらに好ましくは30mol%以上、95mol%以下である。30mol%以上だとシリコン化合物(B)の耐熱性が一層上がり、これを含むポリカーボネート樹脂の難燃性が大幅に向上す

る。しかし95mol%を越えるとシリコンの主鎖の自由度が減少して、燃焼時の芳香族基の縮合が生じにくくなる場合があり、顕著な難燃性を発現しにくくなる場合がある。

【0029】また、シリコン化合物(B)は、含有される有機官能基のうち芳香族基が20mol%以上であることが好ましい。この範囲以下であると、燃焼時に芳香族基同士の縮合が起こりにくくなり難燃効果が低下する場合がある。さらに好ましくは40mol%以上、95mol%以下である。40mol%以上だと燃焼時の芳香族基が一層効率的に縮合できると同時に、ポリカー

ポネート樹脂 (A) 中でのシリコン化合物 (B) の分散性が大幅に改良され、極めて良好な難燃効果を発現できる。しかし 95 mol% 以上だと芳香族基同士の立体障害により、これらの縮合が生じにくくなる場合があり、顕著な難燃効果を発現できにくくなる場合がある。

【0030】この含有される芳香族基としては、フェニル、ピフェニル、ナフタレン、またはこれらの誘導体であるが、シリコン化合物 (B) の安全面からは、特にフェニル基が好ましい。本シリコン化合物 (B) 中の有機官能基で、主鎖や分岐した側鎖に付いたもののうち、芳香族基以外の有機基としてはメチル基が好ましく、さらに、末端基はメチル基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基 (特にメトキシ基) の内から、選ばれた 1 種またはこれらの 2 種から 4 種までの混合物であることが好ましい。これらの末端基の場合、反応性が低いいため、ポリカーボネート樹脂 (A) とシリコン化合物 (B) の混練時に、シリコン化合物 (B) のゲル化 (架橋化) が起こりにくいので、シリコン化合物 (B) がポリカーボネート樹脂 (A) 中に均一に分散でき、その結果、一層良好な難燃効果を持つことができ、さらに成形性も向上する。特に好ましくはメチル基である。この場合、極端に反応性が低いので、分散性が極めて良好になり、難燃性をさらに向上することができる。

【0031】シリコン化合物 (B) の平均分子量 (重量平均) は、好ましくは 5000 以上 50 万以下である。5000 未満だとシリコン化合物自体の耐熱性が低下して難燃性の効果が低下し、さらに熔融粘度が低すぎて成形時にポリカーボネート樹脂 (A) の成形体表面にシリコン化合物が浸み出して成形性を低下させる場合があり、また 50 万を超えると熔融粘度が増加してポリカーボネート樹脂 (A) 中での均一な分散が損なわれ難燃性の効果や成形性が低下する場合がある。さらに特に好ましくは 10000 以上 27 万以下である。この範囲ではシリコン化合物 (B) の熔融粘度が最適となるため、ポリカーボネート樹脂 (A) 中でシリコン化合物 (B) が極めて均一に分散でき、表面への過度な浸みだしもないため、一層良好な難燃性と成形性を達成できる。

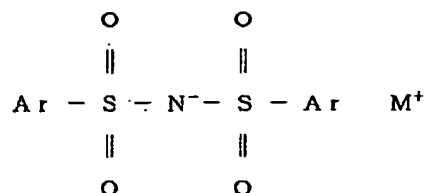
【0032】シリコン化合物 (B) の配合量は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100 重量部あたり 0.01 重量部以上 8 重量部以下が好ましい。配合量が 0.01 重量部未満では難燃効果が不十分な場合があり、また 8 重量部を超えると成形品表面に表層剥離が発生し外観に劣る場合がある。より好ましくは、0.1 重量部以上 5 重量部以下、更に好ましくは 0.5 重量部以上 2 重量部以下の範囲である。この範囲では難燃性と成形性、さらに衝撃強度のバランスが一層良好となる。

【0033】本発明にて使用される芳香族硫黄化合物の金属塩 (C) としては、下記一般式 (2) または一般式

(3) に示される芳香族スルホンアミドの金属塩または下記一般式 (4) に示される芳香族スルホン酸の金属塩である。

【0034】一般式 (2)

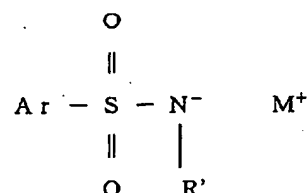
【化 6】



(一般式 (2) において、Ar はフェニル基または置換フェニル基を、M は金属陽イオンを表わす。)

【0035】一般式 (3)

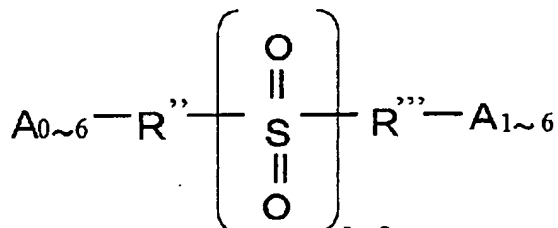
【化 7】



(一般式 (3) において、Ar はフェニル基または置換フェニル基を、R' はスルホニルまたはカルボニルを含む有機基を、M は金属陽イオンを表わす。ただし、Ar と R とが結合しても良い。)

【0036】一般式 (4)

【化 8】



(一般式 (4) において、R'' および R''' は炭素原子が 1 ~ 6 個の脂肪族基あるいは 1 ~ 2 個のフェニル基または置換フェニル基を、A は SO<sub>3</sub>M (M は、金属陽イオン) 基を表わす。)

【0037】芳香族スルホンアミドの金属塩の好ましい例としては、サッカリンの金属塩、N-(p-トリルスルホニル)-p-トリルエンスルホイミドの金属塩、N-(N'-ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミドの金属塩および N-(フェニルカルボキシル)-スルファニルイミドの金属塩が挙げられる。また、芳香族スルホン酸の金属塩としては、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸の金属塩、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸の金属塩およびジフェニルスルホン-3, 4'-ジスルホン酸の金属塩が挙げられる。これらは、一種もしくはそれ以上を併用して使用しても良い。

【0038】好適な金属としては、ナトリウム、カリウ



ム等のⅠ族の金属（アルカリ金属）、またはⅡ族の金属ならびに銅、アルミニウム等が挙げられ、特にアルカリ金属が好ましい。

【0039】これらのうちでも特に、N-（p-トリルスルホニル）-p-トリレンスルホイミドのカリウム塩、N-（N'-ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミドのカリウム塩またはジフェニルスルホン-3-スルホン酸のカリウム塩が好適に用いられ、さらに好ましくは、N-（p-トリルスルホニル）-p-トリレンスルホイミドのカリウム塩、N-（N'-ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミドのカリウム塩である。

【0040】芳香族硫黄化合物の金属塩（C）の配合量は、ポリカーボネート樹脂（A）100重量部に対し0.03重量部以上5重量部以下が好ましい。配合量が0.03重量部未満の場合には顕著な難燃効果を得るのが困難な場合があり、また5重量部を超えると射出成形時の熱安定性に劣る場合があるため、その結果、成形性および衝撃強度に悪影響を及ぼす場合がある。より好適には、0.05重量部以上2重量部以下、更に好適には0.06重量部以上0.4重量部以下の範囲である。この範囲では特に、難燃性、成形性および衝撃強度のバランスが一層良好となる。

【0041】本発明にて使用される、繊維形成型の含フッ素ポリマー（D）としては、ポリカーボネート樹脂（A）中で繊維構造（フィブリル状構造）を形成するものがよく、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体（例えば、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、等）、米国特許第4379910号に示される様な部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート等が挙げられる。これらは、本発明のシリコン化合物（B）と芳香族硫黄化合物の金属塩（C）またはシリコン化合物（B）とパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（E）の併用系に併せて使用した場合、従来のドリッピング防止効果だけでなく、特異的に燃焼時間の低減にも効果がある。

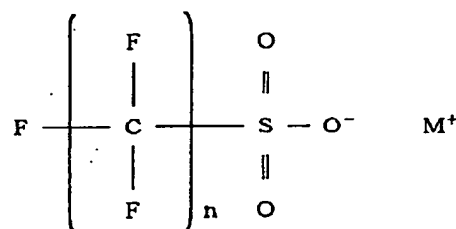
【0042】繊維形成型の含フッ素ポリマー（D）の配合量は、ポリカーボネート樹脂（A）100重量部に対し、0.05重量部以上5重量部以下である。配合量が0.05重量部未満では燃焼時のドリッピング防止効果に劣る場合があり、かつ5重量部を超えると造粒が困難となることから安定生産に支障をきたす場合がある。より好適には、0.05重量部以上1重量部以下、更に好適には0.1重量部以上0.5重量部以下の範囲である。この範囲では、難燃性、成形性および衝撃強度のバランスが一層良好となる。

【0043】本発明にて使用されるパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（E）としては、下記一般式（5）に示されるパーフルオロアルカンスルホン酸の金

属塩である。

【0044】一般式（5）

【化9】



（一般式（5）において、Mは金属陽イオン、nは1～8の整数を表わす。）

【0045】パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（E）の好ましい例としては、パーフルオロメタンスルホン酸の金属塩、パーフルオロエタンスルホン酸の金属塩、パーフルオロプロパンスルホン酸の金属塩、パーフルオロブタンスルホン酸の金属塩、パーフルオロペンタンスルホン酸の金属塩、パーフルオロヘキサンスルホン酸の金属塩、パーフルオロヘプタンスルホン酸の金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸の金属塩が挙げられる。これらは、一種もしくはそれ以上を併用して使用しても良い。また、パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（E）は、前述の芳香族硫黄化合物の金属塩（C）と併用して使用しても良い。

【0046】パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（E）に用いられる好適な金属としては、ナトリウム、カリウム等のⅠ族の金属（アルカリ金属）、またはⅡ族の金属ならびに銅、アルミニウム等が挙げられ、特にアルカリ金属が好ましい。

【0047】これらのうちでも特に、パーフルオロブタンスルホン酸のカリウム塩が好適に用いられる。

【0048】パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（E）の配合量は、ポリカーボネート樹脂（A）100重量部に対し0.01重量部以上5重量部以下が好ましい。配合量が0.01重量部未満の場合には顕著な難燃効果を得るのが困難な場合があり、また5重量部を超えると射出成形時の熱安定性に劣る場合があるため、その結果、成形性および衝撃強度に悪影響を及ぼす場合がある。より好適には、0.02重量部以上2重量部以下、更に好適には0.03重量部以上0.2重量部以下の範囲である。この範囲では特に、難燃性、成形性および衝撃強度のバランスが一層良好となる。

【0049】更に、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリカーボネート樹脂（A）に各種の熱安定剤、酸化防止剤、着色剤、蛍光増白剤、充填材、離型剤、軟化材、帯電防止剤、等の添加剤、衝撃性改良材、他のポリマーを配合しても良い。

【0050】熱安定剤としては、例えば硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素リチウム等の硫酸水素金属塩および硫酸アルミニウム等の硫酸金属塩等が挙

げられる。これらは、ポリカーボネート樹脂（Ａ）１００重量部に対して、通常０重量部以上０．５重量部以下の範囲で用いられる。

【００５１】充填材としては、例えばガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊維、タルク粉、クレー粉、マイカ、チタン酸カリウムウィスカー、ワラストナイト粉、シリカ粉等が挙げられる。

【００５２】衝撃性改良材としては、例えばアクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、コアシェル型のメチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・スチレン共重合体、エチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン系ゴム、等が挙げられる。

【００５３】他のポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体とこれのアクリルゴム変成物、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエン系ゴム（ＥＰＤＭ）・スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー、ポリプロピレン、さらにポリカーボネート樹脂とアロイ化して通常使用されるポリマーが挙げられる。

【００５４】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物中の各種配合成分の混合方法には、特に制限はなく、公知の混合機、例えばタンブラー、リボンブレンダー等による混合や押出機による熔融混練が挙げられる。

【００５５】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を成形する方法としては、特に制限はなく、公知の射出成形法、射出・圧縮成形法等を用いることができる。

【００５６】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれら実施例に制限されるものではない。尚、「部」は重量基準に基づく。

【００５７】（実施例１～６１および比較例１～３０）ビスフェノールＡから製造されたポリカーボネート樹脂１００部に対し、硫酸水素カリウム０．０３部と各種配合物を表２～１３に示す配合量に基づき３７mm径の二軸押出機（神戸製鋼所製ＫＴＸ－３７）を用いて、シリンダー温度２８０℃にて熔融混練し、各種ペレットを得た。

【００５８】使用された原料の詳細は、それぞれ次のとおりである。

１．ポリカーボネート樹脂（Ａ）：住友ダウ社製カリバー ２００－２０（粘度平均分子量１９０００）

【００５９】２．シリコーン化合物（Ｂ）：シリコーン化合物（Ｂ）は、一般的な製造方法に従って製造した。すなわち、シリコーン化合物成分の分子量およびシリコーン化合物を構成するＭ単位、Ｄ単位、Ｔ単位およびＱ単位の割合に応じて、適量のジオルガノジクロロシラン、モノオルガノトリクロロシランおよびテトラクロロシラン、あるいはそれらの部分加水分解縮合物を有機溶剤中に溶解し、水を添加して加水分解して、部分的に縮合したシリコーン化合物を形成し、さらにトリオルガノクロロシランを添加して反応させることによって、重合を終了させ、その後、溶媒を蒸留等で分離した。上記方法で合成された１９種のシリコーン化合物の構造特性を表１に示す。

【００６０】

【表１】

表 1

シリコーン	主鎖構造の D/T/Q比率 (mol比)	全有機官能基 中のフェニル基 * の比率 (mol%)	末端基の 構造と比率 (mol比)	分子量 (重量平均) **
a	0.7/9.3/0	60	メチル基のみ	12,000
b	2/8/0	60	メチル基のみ	7,000
c	2/8/0	60	メチル基のみ	12,000
d	2/8/0	60	メチル基のみ	70,000
e	2/8/0	60	メチル基のみ	250,000
f	2/8/0	60	メチル基のみ	300,000
g	2/8/0	60	水酸基のみ	250,000
h	5/5/0	40	メチル基	80,000
i	6.5/3.5/0	50	メチル基のみ	50,000
j	6.5/1.5/2	50	メチル基のみ	50,000
k	6.5/3.5/0	50	メチル基/トリメチル基=1/1	50,000
l	7.5/2.5/0	50	メチル基のみ	50,000
m	9/1/0	50	メチル基のみ	50,000
n	10/0/0	50	メチル基のみ	50,000
o	2/8/0	90	フェニル基のみ	70,000
p	2/8/0	45	メチル基のみ	70,000
q	2/8/0	25	メチル基のみ	70,000
r	2/8/0	10	メチル基のみ	70,000
s	2/8/0	0	メチル基のみ	70,000

\* : フェニル基は、T単位を含むシリコーン中ではT単位にまず含まれ、残った場合がD単位に含まれる。D単位にフェニル基が付く場合、1個付くものが優先し、さらにフェニル基が残余する場合に2個付く。末端基を除き、有機官能基は、フェニル基以外は全てメチル基である。

\*\* : 重量平均分子量は、有効数字2桁。

【0061】3. 芳香族硫黄化合物の金属塩 (C) :

- ・ N- (p-トリルスルホニル) -p-トリルエンスルホイミドのカリウム塩 (以下、C-1と略記)
- ・ N- (N'-ベンジルアミノカルボニル) スルファニルイミドのカリウム塩 (以下、C-2と略記)
- ・ ジフェニルスルホナー-3-スルホン酸カリウム (以下、C-3と略記)

【0062】4. 繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) :

ポリテトラフルオロエチレン (ダイキン社製ポリフロン FA-500)

(以下、PTFEと略記)

【0063】5. パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩 (E) :

- ・ パーフルオロプロパンスルホン酸のカリウム塩 (以下、Eと略記)

【0064】6. テトラプロモビスフェノールAのカー

ボネート・オリゴマー :

グレート・レイクス・ケミカルズ社製 BC-52 (以下、Br系オリゴマーと略記)

【0065】得られた各種ペレットを125℃で4時間、乾燥した後に、射出成形機 (日本製鋼社製 J100-E-C5) を用いて280℃、射出圧力1600Kg/cm<sup>2</sup>にて難燃性評価用の試験片 (125 x 13 x 1.6mmおよび125 x 13 x 3.2mm) を成形した。

【0066】該試験片を温度23℃、湿度50%の恒温室の中で48時間放置し、アンダーライタース・ラボラトリーズが定めているUL94試験 (機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験) に準拠した難燃性の評価を行った。UL94Vとは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を10秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、以下のクラスに分けられる。

	V-0	V-1	V-2
各試料の残炎時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5試料の全残炎時間	50秒以下	250秒以下	250秒以下
ドリップによる綿の着火	なし	なし	あり

上に示す残炎時間とは、着火源を遠ざけた後の、試験片が有炎燃焼を続ける時間の長さであり、ドリップによる

綿の着火とは、試験片の下端（約300mm下にある標識用の綿が、試験片からの（ドリップ）物によって着火されるかどうかによって決定される。結果を表2～13に示す。

【0067】また、得られた各種ペレットを用いて、同様に射出成形を行い、衝撃強度評価用試験片（3.2 x 12.7 x 63.5mm）を作成した。この試験片を用

いて、ASTM D 56に準じてノッチ付き衝撃強度を測定した。また、成形品の外観についても衝撃強度測定の前に試験片を目視判定し、表層剥離や表面のヒケの有無を評価した。結果をそれぞれ表2～13に示す。

【0068】

【表2】

表2

		実 施 例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
シリコーンa		2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シリコーンb		—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シリコーンc		—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
シリコーンd		—	—	—	4	4	4	4	4	1	1	1
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.04	0.1	0.4	4	0.1	0.06	0.2	2
P T F E		0.3	0.3	0.3	—	—	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2
難燃性	3.2mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
UL94	厚み	(26)	(25)	(20)	(44)	(29)	(31)	(65)	(19)	(34)	(14)	(37)
	1.6mm	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1
	厚み	(33)	(34)	(25)	(59)	(37)	(40)	(83)	(24)	(48)	(17)	(53)
成形性		○	△	○	○	○	○	△	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		62	61	63	63	63	63	59	63	63	64	61

- ・シリコーン、金属塩およびPTFEの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（重量部）を示す。
- ・表中の難燃性の評価結果で、（ ）値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[ ]値はドリップによる標識綿の着火発生の個数（5試料中の発生試料数）を示す。
- ・成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。（○は発生せず、△は5試料中1～2試料で発生、×は5試料中3試料以上で発生、を表わす。）

【0069】

【表3】

表3

		実 施 例									
		1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0	2 1
シリコーン <sup>e</sup>		0.5	4	7	0.02	0.5	4	7	—	—	—
シリコーン <sup>f</sup>		—	—	—	—	—	—	—	4	—	—
シリコーン <sup>g</sup>		—	—	—	—	—	—	—	—	4	4
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
P T F E		—	—	—	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (31)	V-0 (25)	V-0 (40)	V-1 (70)	V-0 (16)	V-0 (13)	V-0 (28)	V-0 (25)	V-0 (33)	V-0 (19)
	1.6mm 厚み	V-0 (39)	V-0 (35)	V-0 (49)	V-1 (95)	V-0 (21)	V-0 (17)	V-0 (37)	V-0 (34)	V-0 (43)	V-0 (26)
成形性		○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		63	64	63	54	63	64	62	62	63	63

・シリコーン、金属塩およびP T F Eの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（重量部）を示す。

・表中の難燃性の評価結果で、( )値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[ ]値はドリップによる標識綿の着火発生の個数（5試料中の発生試料数）を示す。

・成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。  
(○は発生せず、△は5試料中1～2試料で発生、×は5試料中3試料以上で発生、を表わす。)

【0070】

【表4】

表4

		実 施 例						
		2 2	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7	2 8
シリコーン <sup>b</sup>		2	2	2	2	2	2	2
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
P T F E		—	0.06	0.1	0.3	0.5	1	4
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (38)	V-0 (29)	V-0 (20)	V-0 (18)	V-0 (19)	V-0 (31)	V-0 (35)
	1.6mm 厚み	V-1 (51)	V-0 (40)	V-0 (28)	V-0 (26)	V-0 (27)	V-0 (35)	V-0 (48)
成形性		○	○	○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		62	62	62	62	62	61	60

・シリコーン、金属塩およびP T F Eの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（重量部）を示す。

・表中の難燃性の評価結果で、( )値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[ ]値はドリップによる標識綿の着火発生の個数（5試料中の発生試料数）を示す。

・成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。  
(○は発生せず、△は5試料中1～2試料で発生、×は5試料中3試料以上で発生、を表わす。)

【0071】

【表5】

表 5

		実 施 例							
		2 9	3 0	3 1	3 2	3 3	3 4	3 5	3 6
シリコーン i		2	2	—	—	—	—	—	—
シリコーン j		—	—	2	—	—	—	—	—
シリコーン k		—	—	—	2	—	—	—	—
シリコーン l		—	—	—	—	2	2	—	—
シリコーン m		—	—	—	—	—	—	2	2
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
P T F E		—	0.3	0.3	0.3	—	0.3	—	0.3
難燃性	3.2mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
UL94	厚み	(33)	(21)	(18)	(29)	(46)	(34)	(64)	(55)
	1.6mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-2	V-1
	厚み	(48)	(28)	(27)	(39)	(75)	(50)	[1]	(81)
成形性		○	○	○	○	○	○	△	△
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		61	61	62	61	60	60	58	58

- ・シリコーン、金属塩およびP T F Eの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（重量部）を示す。
- ・表中の難燃性の評価結果で、( )値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[ ]値はドリップによる標識綿の着火発生個数（5試料中の発生試料数）を示す。
- ・成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。  
（○は発生せず、△は5試料中1～2試料で発生、×は5試料中3試料以上で発生、を表わす。）

【0072】

【表6】

表6

		実 施 例							
		37	38	39	40	41	42	43	44
シリコン	o	2	2	—	—	—	—	—	—
シリコン	p	—	—	2	2	—	—	—	—
シリコン	q	—	—	—	—	2	2	—	—
シリコン	r	—	—	—	—	—	—	2	2
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
P T F E		—	0.3	—	0.3	—	0.3	—	0.3
難燃性 UL94	3.2mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
	厚み	(32)	(21)	(30)	(16)	(44)	(31)	(62)	(53)
	1.6mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-2	V-1
	厚み	(44)	(33)	(43)	(24)	(68)	(46)	[1]	(78)
成形性		○	○	○	○	○	○	△	△
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		65	65	63	63	61	61	56	55

- ・シリコン、金属塩およびP T F Eの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（重量部）を示す。
- ・表中の難燃性の評価結果で、（ ）値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[ ]値はドリップによる標識綿の着火発生の個数（5試料中の発生試料数）を示す。
- ・成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。  
（○は発生せず、△は5試料中1～2試料で発生、×は5試料中3試料以上で発生、を表わす。）

【0073】

【表7】

表7

		実 施 例								
		4 5	4 6	4 7	4 8	4 9	5 0	5 1	5 2	5 3
シリコーン d		1	1	1	—	—	—	—	—	—
シリコーン e		—	—	—	4	4	4	—	—	—
シリコーン h		—	—	—	—	—	—	2	2	2
金属塩 C-1		0.1	—	—	0.2	—	—	0.1	—	—
金属塩 C-2		—	0.1	—	—	0.2	—	—	0.1	—
金属塩 C-3		—	—	0.1	—	—	0.2	—	—	0.1
PTFE		0.3	0.3	0.3	—	—	—	0.2	0.2	0.2
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (9)	V-0 (10)	V-0 (19)	V-0 (25)	V-0 (27)	V-0 (36)	V-0 (19)	V-0 (21)	V-0 (29)
	1.6mm 厚み	V-0 (11)	V-0 (11)	V-0 (20)	V-0 (36)	V-0 (38)	V-0 (49)	V-0 (28)	V-0 (29)	V-0 (40)
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		64	64	64	63	64	63	62	62	62

・シリコーン、金属塩およびPTFEの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（重量部）を示す。

・表中の難燃性の評価結果で、( )値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[ ]値はドリップによる標識綿の着火発生個数（5試料中の発生試料数）を示す。

・成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。  
（○は発生せず、△は5試料中1～2試料で発生、×は5試料中3試料以上で発生、を表わす。）

【0074】

【表8】



表 8

		実 施 例							
		5 4	5 5	5 6	5 7	5 8	5 9	6 0	6 1
シリコーン d		4	4	4	4	4	1	1	1
金属塩 E		0.02	0.07	0.2	4	0.07	0.03	0.1	2
PTFE		—	—	—	—	0.3	0.3	0.3	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (49)	V-0 (36)	V-0 (42)	V-1 (76)	V-0 (24)	V-0 (39)	V-0 (16)	V-0 (45)
	1.6mm 厚み	V-1 (90)	V-0 (40)	V-0 (55)	V-1 (109)	V-0 (31)	V-0 (48)	V-0 (18)	V-1 (61)
成形性		○	○	○	△	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		62	63	63	57	63	62	63	60

- ・シリコーン、金属塩および PTFE の数値は、ポリカーボネート樹脂 100 部に対する添加量（重量部）を示す。
- ・表中の難燃性の評価結果で、( ) 値は 5 試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の [ ] 値はドリップによる標識綿の着火発生の個数（5 試料中の発生試料数）を示す。
- ・成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。  
(○は発生せず、△は 5 試料中 1～2 試料で発生、×は 5 試料中 3 試料以上で発生、を表す。)

【0075】

【表 9】

表 9

		比 較 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Br系オリゴマー		—	—	—	—	5	—	—	—
シリコーン d		—	—	—	—	—	1	1	4
金属塩 C-1		—	0.1	—	0.1	—	0.02	6	6
PTFE		—	—	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	—
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-2 [5]	V-2 [5]	V-1 (151)	V-1 (147)	V-0 (38)	V-1 (81)	V-1 (94)	V-1 (118)
	1.6mm 厚み	V-2 [5]	V-2 [5]	V-2 [2]	V-2 [2]	V-0 (45)	V-1 (101)	V-1 (111)	V-1 (127)
成形性		○	○	○	○	○	○	△	△
ノッチ付き衝撃 強度 (kg・cm/cm)		68	60	41	40	28	63	46	49

- ・ Br系オリゴマー、シリコーン、金属塩およびPTFEの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（重量部）を示す。
- ・ 表中の難燃性の評価結果で、( )値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[ ]値はドリップによる標識綿の着火発生個数（5試料中の発生試料数）を示す。
- ・ 成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。  
(○は発生せず、△は5試料中1～2試料で発生、×は5試料中3試料以上で発生、を表わす。)

【0076】

【表10】

表 10

		比 較 例			
		9	10	11	12
シリコーン e		0.005	0.005	10	10
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.1
PTFE		—	0.3	—	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (124)	V-1 (106)	V-0 (45)	V-0 (34)
	1.6mm 厚み	V-2 [5]	V-2 [2]	V-1 (57)	V-0 (45)
成形性		○	○	×	×
ノッチ付き衝撃 強度 (kg・cm/cm)		61	43	60	60

- ・ シリコーン、金属塩およびPTFEの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（重量部）を示す。
- ・ 表中の難燃性の評価結果で、( )値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[ ]値はドリップによる標識綿の着火発生個数（5試料中の発生試料数）を示す。
- ・ 成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。  
(○は発生せず、△は5試料中1～2試料で発生、×は5試料中3試料以上で発生、を表わす。)

【0077】

【表11】

表 1

		比 較 例								
		1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0	2 1
シリコーン h		2	—	—	—	—	—	—	—	—
シリコーン i		—	2	—	—	—	—	—	—	—
シリコーン k		—	—	2	—	—	—	—	—	—
シリコーン n		—	—	—	2	2	2	—	—	—
シリコーン o		—	—	—	—	—	—	2	—	—
シリコーン p		—	—	—	—	—	—	—	2	—
シリコーン q		—	—	—	—	—	—	—	—	2
金属塩 C-1		—	—	—	—	0.1	0.1	—	—	—
P T F E		—	—	—	—	—	0.3	—	—	—
難燃性 UL94	3.2mm	V-1	V-1	V-1	V-2	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
	厚み	(79)	(80)	(92)	[4]	(124)	(111)	(95)	(78)	(87)
	1.6mm	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	厚み	[2]	[2]	[3]	[5]	[5]	[3]	[3]	[2]	[3]
成形性		○	○	○	×	×	×	○	○	△
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		62	61	60	47	46	47	64	63	61

- ・シリコーン、金属塩およびP T F Eの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（重量部）を示す。
- ・表中の難燃性の評価結果で、( )値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[ ]値はドリップによる標識綿の着火発生個数（5試料中の発生試料数）を示す。
- ・成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。  
(○は発生せず、△は5試料中1～2試料で発生、×は5試料中3試料以上で発生、を表わす。)

【0078】

【表12】

表 1 2

		比 較 例				
		22	23	24	25	26
シリコーン r		2	—	—	—	—
シリコーン s		—	2	2	2	2
金属塩 C-1		—	—	0.1	0.1	—
金属塩 C-3		—	—	—	—	0.1
PTFE		—	—	—	0.3	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (116)	V-2 [4]	V-2 [4]	V-1 (136)	V-1 (131)
	1.6mm 厚み	V-2 [4]	V-2 [5]	V-2 [5]	V-2 [3]	V-2 [3]
成形性		△	×	×	×	×
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		55	47	46	46	45

- ・シリコーン、金属塩およびPTFEの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（重量部）を示す。
- ・表中の難燃性の評価結果で、( ) 値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[ ] 値はドリップによる標識綿の着火発生の個数（5試料中の発生試料数）を示す。
- ・成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。  
(○)は発生せず、△は5試料中1～2試料で発生、×は5試料中3試料以上で発生、を表わす。）

【0079】

【表 1 3】

表 1 3

		比 較 例			
		27	28	29	30
シリコーン d		1	1	4	4
金属塩 E		0.005	6	0.005	6
PTFE		0.2	0.2	—	—
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (94)	V-1 (108)	V-1 (90)	V-1 (140)
	1.6mm 厚み	V-1 (130)	V-1 (132)	V-2 [2]	V-2 [2]
成形性		○	△	○	△
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		63	44	58	45

- ・シリコーン、金属塩およびPTFEの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（重量部）を示す。
- ・表中の難燃性の評価結果で、( ) 値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[ ] 値はドリップによる標識綿の着火発生の個数（5試料中の発生試料数）を示す。
- ・成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した。  
(○)は発生せず、△は5試料中1～2試料で発生、×は5試料中3試料以上で発生、

【0080】実施例を表す1)に示すように、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコーン化合物 (B) 0.

0.1重量部以上8重量部以下、および芳香族硫黄化合物の金属塩 (C) 0.03重量部以上5重量部以下または

パーフルオロアルカンスルホンの金属塩 (E) 0.01重量部以上5重量部以下を含有していることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物、またはこれらの配合にさらに繊維形成用の含フッ素ポリマー (D) 0.05重量部以上5重量部以下を添加したポリカーボネート樹脂組成物は、これらの添加剤の全てを含まないポリカーボネート樹脂単独 (比較例1) またはシリコン化合物 (B) と芳香族硫黄化合物の金属塩 (C) を併せ持たないポリカーボネート樹脂組成物 (比較例2~4、13~15、19~22) または本発明以外の構造のシリコン化合物を添加したポリカーボネート樹脂組成物 (比較例16~18、23~26) よりも極めて大きな難燃効果を発揮した。さらに比較例5に示すような、従来の臭素系難燃剤を添加した際に問題となっているポリカーボネート樹脂組成物の衝撃強度の低下については、本実施例に示すように著しく改善されている。

【0081】シリコン化合物 (B) の添加量としては、実施例12~18および比較例9~12に示すように、0.01重量部未満であると難燃性が低下し (比較例9~10)、8重量部より多くなると特に成形性が低下 (比較例11~12) する。

【0082】芳香族硫黄化合物の金属塩 (C) の添加量としては、実施例4~11および比較例6~8に示すように、0.03重量部未満であると難燃性が低下 (比較例6) し、5重量部より多くなると成形性及び衝撃強度が低下 (比較例7~8) する。

【0083】シリコン化合物 (B) および芳香族硫黄化合物の金属塩 (C) と併用して使用される繊維形成用の含フッ素ポリマー (D) は、実施例22~28、実施例29と30、33と34、35と36、37と38、39と40、41と42、43と44に示すように、これを添加すると燃焼時のポリカーボネート樹脂組成物のドリップ防止効果が向上するだけでなく燃焼時間の低減にも大きな効果があり、本含フッ素ポリマー (D) は単なるドリップ防止剤としての機能だけでなく本シリコン化合物 (B) と本金属塩 (C) の併用系に対して特有な難燃化全体の向上への相乗効果がある。また、実施例22の配合に本含フッ素ポリマー (D) を6重量部添加した組成物を作製しようとしたところ、造粒が困難になり評価ができなかった。

【0084】パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩 (E) の添加量としては、実施例54~57および比較例29~30に示すように、0.01重量部未満であると難燃性が低下 (比較例29) し、5重量部より多くなると難燃性、成形性及び衝撃強度が低下 (比較例30) する。

【0085】シリコン化合物 (B) およびパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩 (E) と併用して使用される繊維形成用の含フッ素ポリマー (D) は、実施例55と実施例58に示すように、これを添加すると燃焼時

のポリカーボネート樹脂組成物のドリップ防止効果が向上するだけでなく燃焼時間の低減にも大きな効果があり、本含フッ素ポリマー (D) は単なるドリップ防止剤としての機能だけでなく本シリコン化合物 (B) と本金属塩 (E) の併用系に対して特有な難燃化全体の向上への相乗効果がある。また、実施例55の配合に本含フッ素ポリマー (D) を6重量部添加した組成物を作製しようとしたところ、造粒が困難になり評価ができなかった。

【0086】また、このシリコン化合物の構造としては、実施例29~36と比較例16~18に示すように、主鎖の分岐単位、すなわち式  $\text{RSiO}_{1.5}$  の単位 (T単位) および/または式  $\text{SiO}_{2.0}$  の単位 (Q単位) が含まれると、これらが含まれないシリコンに比べ (比較例16~18)、添加したポリカーボネート樹脂組成物の難燃性、成形性および衝撃強度が大幅に向上し、特に全体のシロキサン単位 ( $\text{R}_3\sim\text{OSiO}_2\sim 0.5$ ) に対して20mol%以上含有するもの (実施例29~34) では、これらの特性が一層良好となる。さらに、特に実施例29、30と実施例33、34の比較から明らかなように、これらの分岐単位が特に30mol%以上含有するシリコン化合物 (実施例29、30) は、難燃性及び衝撃性がさらに良くなっている。また、これらの分岐単位が95mol%より多くなると顕著な難燃効果を発現しにくくなる場合がある。このように、分岐単位すなわち、式  $\text{RSiO}_{1.5}$  の単位 (T単位) および/または式  $\text{SiO}_{2.0}$  の単位 (Q単位) は、全体のシロキサン単位 ( $\text{R}_3\sim\text{OSiO}_2\sim 0.5$ ) に対して20mol%以上が好ましく、特に30mol%以上95mol%以下が、難燃性、成形性および衝撃強度に対して好ましい。さらに、実施例30、31に示すように、分岐単位として式  $\text{SiO}_{2.0}$  の単位 (Q単位) を含むものは、式  $\text{RSiO}_{1.5}$  の単位 (T単位) だけのものに比べ、同等以上の難燃性を示す。

【0087】また、シリコン化合物 (B) の有機官能基中の芳香族基 (フェニル基) は、実施例37~42と、実施例43~44および比較例23~26に示すように、これらが含有されると、含有されないものに比べ (比較例23~26)、添加したポリカーボネート樹脂組成物の難燃性、成形性および衝撃強度が向上し、特に20mol%以上含有 (実施例37~42) されると難燃性、成形性および衝撃強度は一層良好となり、さらに実施例37~40と、実施例41~42に示すように、40mol%以上 (実施例37~40) で難燃性を大幅に向上することができる。また、有機官能基中の芳香族基 (フェニル基) が95mol%より多くなると顕著な難燃効果が発現しにくくなる場合がある。このように、シリコン化合物 (B) の有機官能基中の芳香族基 (フェニル基) は、20mol%以上が好ましく、特に40mol%以上95mol%以下が、難燃性、成形性

および衝撃強度から好ましい。

【0088】シリコン化合物(B)の末端基については、実施例13と17、20~21、30と32、37~38に示すように、メチル基(実施例13、17、30)、フェニル基(実施例37~38)、水酸基(実施例20~21)、アルコキシ基(メトキシ基)(実施例32)を含むものが良好な難燃性、成形性および衝撃強度を示すことがわかる。さらに、実施例13と17、20と21に示すように、末端基が水酸基よりもメチル基が、また実施例30と32に示すように、アルコキシ基よりもメチル基が難燃性に良好である。さらに、フェニル基よりもメチル基のほうが難燃性に良好である。また、エポキシ基(γ-グリシドキシプロピル基)やビニル基を含むものは、特に反応性が強いので、ポリカーボネート樹脂との混練の際に反応が起こり、シリコン化合物(B)がゲル化してしまい、ポリカーボネート樹脂の成形性が大幅に低下し、さらにシリコン化合物

(B)のポリカーボネート樹脂中での分散性も低下するため、十分な難燃効果や衝撃強度が得られなくなる。よって、シリコン化合物(B)の末端基はメチル基が最も好ましい。

【0089】本シリコン化合物(B)の分子量は、実施例2、3、17、19からわかるように、成形性と難燃性の点から5000以上50万以下、特に10000以上27万以下が好ましい。

【0090】また、この芳香族硫黄化合物の金属塩(C)の構造としては、実施例45~53に示されるように、N-(p-トリルスルホニル)-p-トルエンスルホイミドのカリウム塩(C-1)、N-(N'-ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミドのカリウム塩(C-2)またはジフェニルスルホン-3-スルホン

酸のカリウム塩(C-3)が好適に用いられ、特に好ましくは、N-(p-トリルスルホニル)-p-トルエンスルホイミドのカリウム塩およびN-(N'-ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミドのカリウム塩である。

【0091】以上の結果により、本発明のシリコン化合物(B)0.01重量部以上8重量部以下と、本発明の芳香族硫黄化合物の金属塩(C)0.03重量部以上5重量部以下またはパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩(E)0.01重量部以上5重量部以下を組み合わせると、ポリカーボネート樹脂(A)の難燃化に対して本シリコン化合物(B)単独では成し得ない極めて大きな難燃効果を発揮した。これは、これらの組合せの系においてのみに認められた特有の相乗効果である。

【0092】さらに、繊維形成型の含フッ素ポリマー(D)0.05重量部以上5重量部以下とこれらを組み合わせると、燃焼時のポリカーボネート樹脂組成物に対するドリップ防止効果が向上するだけでなく燃焼時間の低減にも大きな効果があり、本シリコン化合物(B)と金属塩(C)、または本シリコン化合物(B)と金属塩(E)、の併用系に対してのみに特有な難燃化全体の向上への相乗効果がある。

【0093】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、耐衝撃性や成形性を損なうことなく高度な難燃性を具備し、かつ塩素、臭素化合物等からなる難燃剤を含まないことから燃焼時に当該難燃剤に起因するハロゲンを含むガスの発生の懸念もなく、環境保護の面においても優れた性能も併せ持つ。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

(C 0 8 L 69/00

83:04

27:12)

(72)発明者 位地 正年

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 芹澤 慎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内